

004131794

WPI Acc No: 1984-277334/198445

XRAM Acc No: C84-117543

XRPX Acc No: N84-207021

Toner contg. coated magnetic particles - with coating layer of reaction prod. of silane coupling agents and organic cpds. having suitable functional gps.

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS)

Inventor: IMAMURA T; TAKEUCHI T; TETSUTANI T; YASUDA S

Number of Countries: 007 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 124021	A	19841107	EP 84104370	A	19840418	198445 B
JP 59200254	A	19841113	JP 8375324	A	19830428	198451
JP 59200256	A	19841113	JP 8375325	A	19830428	198451
JP 59200257	A	19841113	JP 8372885	A	19830428	198451
US 4530894	A	19850723	US 84602587	A	19840420	198532
EP 124021	B	19870909				198736
DE 3466093	G	19871015				198742
JP 92081189	B	19921222	JP 8375324	A	19830428	199303
JP 93040307	B	19930617	JP 8375325	A	19830428	199327

Priority Applications (No Type Date): JP 8375325 A 19830428; JP 8375321 A 19830428; JP 8375324 A 19830428; JP 8372885 A 19830428

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; DE 2700870; DE 2841427; DE 3043040; FR 2436423; JP 57124740

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 124021 A E 42

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

EP 124021 B E

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

JP 92081189 B 6 G03G-009/083 Based on patent JP 59200256

JP 93040307 B 4 G03G-009/083 Based on patent JP 59200257

Abstract (Basic): EP 124021 A

Toner comprises magnetic powder covered with a coating layer comprising the reaction prod. between 1 (a) a silane coupling agent contg. an amino gp. and 1 or more of 2 (a) a cpd. having a carbonyl carboxyl gp., an acid anhydride cpd., an isocyanate cpd. (all 3 having a mol. wt. of 100 or more) or a 12-52C ketene dimer; or 1 (b) a silane coupling agent contg. an isocyanate gp. and one or more of 2 (b) a cpd. having an -OH gp., an amine cpd. or a cpd. having a carboxyl gp. (all 3 having a mol. wt. of 100 or more); or 1 (c) a silane coupling agent contg. an epoxy gp. and one or more of 2 (c) a cpd. having an -OH gp., a cpd. having a carboxyl gp. (both having mol. wt. of at least 100) or a copolymer of a di- or monoalkylamino-alkyl (meth) acrylate and a hydrophobic vinyl monomer.

Prepn. of such toner where characteristically a magnetic powder is heat treated with the above reaction prod. where the silane coupling agent is used in an amt. of 0.1-5 wt.%.

USE/ADVANTAGE - Dispersibility of the toner in a binder is improved by the coating.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 124021 B

A magnetic toner which comprises magnetic powder and a coating layer to cover said powder which layer comprises a reaction product of (1) a silane coupling agent and (2) one or more compounds having a functional group reactive with the functional group of the silane, characterized in that the silane coupling agent contains an amino group, an isocyanate group or an epoxy group and reacts with compounds (I) to (X), wherein the amino-containing silane coupling agent reacts with compounds (I) to (IV) whereby (I) is a compound having a carboxyl group and a molecular weight of at least 100, selected from higher

fatty acids having 8 to 22 carbon atoms, homopolymers and copolymers of alpha,beta-unsaturated carboxylic acids, copolymers containing alpha,beta-unsaturated carboxylic acids, (II) is an acid anhydride having a molecular weight of at least 100 selected from acid anhydrides having 4 to 32 carbon atoms, polymers of maleic anhydride, and copolymers containing maleic anhydride, (III) is an isocyanate compound having a molecular weight of at least 100, and (IV) is a ketene dimer having 12 to 52 carbon atoms, wherein the isocyanate-containing silane coupling agent reacts with compounds (V) to (VII), whereby (V) is a compound having a hydroxyl gp and a molecular wt of at least 100, selected from higher alcohols having 8 to 22 carbon atoms, phosphates of the general formula: $(RO)_1PO(OH)_3-1$ wherein R represents an alkyl or alkenyl group and I represents a number of 1, 1,5 or 2, phosphates of the general formula: $(RO(AO)_n)_1PO(OH)_3-1$ wherein R represents an alkyl or alkenyl group, A represents an alkylene group 2 to 4 carbon atoms, I represents a number of 1,1,5 or 2 and n represents an integer of 1 to 30, phosphates of the general formula: $(RCOO(AO)_n)_1PO(OH)_3-1$ wherein wherein R,A,I and n have the same meaning as above, partial esters of polyhydric alcohols with homopolymers an copolymers of monomers having a copolymerizable double bond and a hydroxyl group in the molecule,

Abstract (Equivalent): US 4530894 A

Magnetic toner comprises a homogeneous dispersion of magnetic powder in resin or wax binder. The powder particles are coated with a layer comprising the reaction prod. of (A) a silane coupling agent contg. an amino, isocyanate or epoxy reactive gp. with (B) a cpd. contg. a functional gp. reactive with the reactive gp. of (A).

Combinations of (A) and (B) are specified e.g. when (A) contains an amino gp. (B) may be a 8-22C fatty acid, homo- or copolymer of alpha,beta-unsatd. carboxylic acid, copolymer contg. alpha,beta-unsatd. acids, 4-32C acid anhydride etc. When (A) contains an epoxy gp. mono-, di- or polyisocyanate and ketene dimer. When (A) contains isocyanate gp. (B) is higher alcohol, alkyl phosphate, prim. sec. or tert. amine, polyalkylene polyamine and higher fatty acid. (B) is e.g. an 8-22C higher alcohol or 8-32C fatty acid.

ADVANTAGE - The magnetic powder has improved dispersibility in the binder and bonding st-ength between the binder and powder are improved.

(9pp)

Title Terms: TONER; CONTAIN; COATING; MAGNETIC; PARTICLE; COATING; LAYER; REACT; PRODUCT; SILANE; COUPLE; AGENT; ORGANIC; COMPOUND; SUIT; FUNCTION; GROUP

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/083

International Patent Class (Additional): G03G-009/14

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05D; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0016 0034 0038 0202 0205 0218 0222 0231 0239 0243 0306
0495 0502 3013 0537 3062 1288 1291 1369 1415 1416 2000 2001 2177 2178
2180 2198 2199 2202 2207 2307 2511 3251 2572 3252 2729 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 039 04- 040 041 046 047 05- 055 056 074 076 077 081 082 104
105 106 143 144 151 155 157 220 229 231 239 24& 24- 240 250 27& 273
303 311 359 360 445 475 477 52& 53& 532 533 535 536 54& 597 600 658
659 688 724 725

Derwent Registry Numbers: 0122-S; 0479-S; 0708-S; 0843-S

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-200257

⑫ Int. Cl.
G 03 G 9/08

識別記号

厅内整理番号
7265-2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 磁性トナー

⑮ 特 願 昭58-75325

⑯ 出 願 昭58(1983)4月28日

⑰ 発明者 今村哲也

宇都宮市石井町2990-6 紫房苑
14

⑱ 発明者 竹内節

宇都宮市平出町4334-85

⑲ 発明者 鉄谷考史

宇都宮市元今泉6-5-1サン
コーポ406室

⑳ 発明者 安田晋一郎

和歌山市弘西674-16

㉑ 出 願 人 花王石鹼株式会社

京都府中央区日本橋茅場町1丁
目14番10号

㉒ 代 理 人 弁理士 古谷啓

明細書

1. 発明の名称

磁性トナー

2. 特許請求の範囲

エポキシ基を有するシランカシブリング剤と
該エポキシ基と反応し得る官能基を有する下記
(I)～(IV)からなる群より選ばれる1種又は2種以
上の化合物との反応生成物により被覆された層
を有する磁性粉を含むことを特徴とする磁性ト
ナー。

(I) 分子量100以上のヒドロキシル基含有化
合物

(II) 分子量100以上のカルボキシル基含有化
合物

(III) 2又はモノアルキルアミノアルキル(メタ)
アクリレートと疏水性ビニルモノマーとの共
合体

3. 発明の詳細な説明

本発明はレゾン写真法、静電印刷法等において
電気的現像又は磁気的現像を現像するのに用い

られる磁性トナーに関する。

従来、電子写真法あるいは静電印刷法として
は、たとえば画版電子学会誌(1976年発刊
5巻4号、175頁)等に記載されているよ
うに多数の方法が知られているが、一般には、光
線可塑性物質を利用して感光体上に現像の手段に
より電気的現像を形成し、次いで該現像をトナー
を用いて現像し、又必要に応じて既存の感光
材にトナーから成る粉体を転写した後、加熱、
圧力、或いは、溶剤蒸気等により定着し、コピ
ーを得るものである。

現像剤としては、合成樹脂、ワックスあるいは
天然樹脂中に樹脂、顔料を分散させたトナー
と過元鉄あるいはフェライト造粒物やヤリアと
からなる2成分トナー現像剤と、合成樹脂、ワ
ックスあるいは天然樹脂中にマグネタイトなど
の磁性粉を分散させた磁性トナーからなる1成
分トナー現像剤がある。

1成分系現像方法は現像剤にヤリアを用い
ないので、ヤリアとトナーの混合比率の調整

させることが必要であり、磁性粉とかかる樹脂等との親和性が乏しいために、均一に分散させることは容易ではない。そのため、両者の混練工程に長時間を費したり、大きな混練エネルギーを有する混練機を用いて均一分散を達成させようとする試みがなされているが、それでもなお、磁性粉が偏在することが多い。また、均一に分散したとしても、両者間の熱エネルギーが小さいために、混練物を粉碎してトナー化する際、あるいはトナーを実際に被写体で使用する際に、磁性粉がトナーから遊離することもある

あるいはステレン樹脂で磁性粉の表面を被覆することにより、高級亜鉛油気下における転写効率の低下を防止しようとする試み(特開昭54-130130)、反応性のシラン化合物で処理された磁性粉を共聚合性モノマー中に分散させ、樹脂共合で重合せしめることにより樹脂中への磁性粉の分散性を高め、さらに磁性粉のトナーからの遊離を防止しようとする試み(特開昭58-7646)等が提案されている。しかしながら、かかる試みによつてもなお、マグネタイト等の磁性粉を油脂やワックス中に容易にして均

一に分散せしめることは困難であり、また、磁性粉と樹脂あるいはワックスとの間の結合強度の面でも満足されるものとは言い難い。

本発明者らは、磁性トナーに関する上述の現状に鑑みさらに観察研究の結果、エポキシ基を有するシランカソブリング剤と、該エポキシ基と反応し得る化合物との反応生成物で磁性粉を被覆すると、磁性粉の分散性に優れ、かつ磁性粉と樹脂あるいはワックスとの結合強度が大きい磁性トナーが得られることを見い出し本発明を完成させた。

すなわち本発明は、エポキシ基を有するシランカソブリング剤と、該エポキシ基と反応し得る官能基を有する下記(I)～(IV)からなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物との反応生成物で被覆された層を有する磁性粉を含む磁性トナーを提供するものである。

(I) 分子量100以上のヒドロキシル基含有化

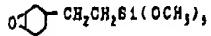
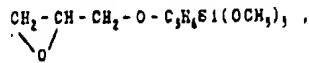
合物

(II) 分子量100以上のカルボキシル基含有化

合物

■ ジ又はモノアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートと親水性ビニルモノマーとの共重合体

本発明に用いられるエポキシ基を有するシランカソブリング剤としては、たとえば



等の化合物をあげることができる。

本発明に係る前記(I)～(IV)の化合物は、たとえば立体障害等により、エポキシ基を含むシランカソブリング剤と実質的に反応しない化合物以外のものであれば特に限定されないが、それにつき代表的な化合物群と具体的な化合物名を例示する。

(I) 分子量100以上のヒドロキシル基含有化合物

〈化合物群〉

炭素数8～32の高級アルコール。

〈具体的化合物名〉

ラクリルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール等。

(II) 分子量 100 以上のカルボキシル基含有化合物
<化合物群>

炭素数 8 ~ 32 の高级脂肪酸。

<具体的化合物名>

ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、
ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等。

(III) ジ又はモノアルキルアミノアルキル(メタ)

アクリレートと親水性ビニルモノマーとの共
合体。

<化合物群>

ジ又はモノアルキルアミノアルキル(メタ)
アクリレート 5 ~ 50 モル% 及び親水性ビニ
ルモノマー 50 ~ 95 モル% からなる共合
体。

ここで、ジ又はモノアルキルアミノアルキル
(メタ)アクリレートとしては、ジメチルア
ミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチル
アミノメチル(メタ)アクリレート、ジエチ

ルアミノプロピル(メタ)アクリレート、
(メタ)アクリル酸メターキリーブチル
アミノエチル等を挙げることができる。

また、親水性ビニルモノマーとしては、
(メタ)アクリル酸エチル酸、ローカレフ
イシ酸、ステレン、アクリロニトリル、ブタ
ジエン等を挙げることができる。

これらジアルキルアミノアルキル(メタ)
アクリレートと親水性ビニルモノマーの共

合体においては、ジアルキルアミノアルキル
(メタ)アクリレートを少なくとも 5 モル%
以上含有する共合体が好ましい。それは
(メタ)アクリレートが 5 モル% 未満の相合
は、エポキシ基との結合手が少なすぎるから
である。

<具体的化合物名>

ジメチルアミノエチルメタクリレート
(DMAEMA) / ヘキシルメタクリレート (HMA)
共合体 (共合モル比 DMAEMA/HMA = 5/95),
ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) /

ステレン (St) 共合体 (共合モル比 DMAEMA/St
= 15/85)、メタクリル酸メターキリーブ
チルアミノエチル (MABAE) / ヘキシルメ
タクリレート (HMA) 共合体 (共合モル比
MABAE/HMA = 5/95) 等。

本発明において、エポキシ基を有するシラン
カッティング剤と、前記 (I) ~ (IV) から選ばれる化
合物との反応生成物によつて被覆された磁性粉
を得る方法は特に限定されず、例えば以下に示
す方法が例示される。

- 1) 不活性有機溶媒中で磁性粉 (I) に先ずエポキ
シ基を有するシランカッティング剤 (II) を加熱
処理し、その後前記 (I) ~ (IV) からなる群より選
ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物 (III) を加熱処
理する方法。
- 2) 不活性有機溶媒中で上記 (I) と (II) と (III) を一括
混合し加熱処理する方法。
- 3) 不活性有機溶媒中で先ず上記 (I) と (II) を反応
させ、その後 (III) を添加して加熱処理する方法。

本発明に係るエポキシ基を有するシランカ

ッティング剤の使用量は、磁性粉に対して 0.1
~ 5 重量% 程度であり、好ましくは 0.5 ~ 1.5
重量% である。また、前記 (I) ~ (IV) からなる群より選
ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物の使用量は、
エポキシ基を有するシランカッティング剤の 2 ~ 4 倍量 (重量%) が適当である。

磁性粉の処理において用いることができる不
活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシ
レン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル
ケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサン等
をあげることができる。溶媒の使用量は特に限定
されず、反応物を仕込んだときの粘度が適当
になるように加減すればよい。

本発明の磁性トナーに用いることができる磁
性粉としては、従来より磁性トナーに用いられて
きた磁性材料はすべて使用可能であり、たと
えばマグネティト、フェライト、鉄、ニッケル、
コバルト等の粉状をあげることができる。

本発明においては、エポキシ基を有するシラン
カッティング剤と、該エポキシ基と反応し得

実施例 1

帯却管付 4 ソロフラスコに、マグネタイト (戸田工業の RPT-500) 100 部、トルエン 300 部、エポキシ基を有するシランカップリング剤である $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を 1 部



及びステアリルアルコール 5 部をとり、80℃で 2 時間攪拌し、その後多量のトルエンでマグネタイトを洗浄、次いで乾燥させた。

＜磁性トナー製造①＞

前記の方法で得た表面被覆されたマグネタイト

＜磁性トナー製造②＞

前記の表面被覆マグネタイト 60 部と触点 108℃のポリエチレンワックス 40 部とを混合し、磁性トナー製造①に記載の方法により、平均粒径 1.2 ~ 1.5 μm の磁性トナーを得た。

＜磁性トナー製造③＞

前記の表面被覆マグネタイト 60 部とメチルメタクリレート (MMA) / ステレン (St) 共重合体 (共重合モル比 MMA/St = 50/50, 分子量 20 万) を混合し、該混合物を 2 段押出し混練機に一回通して混練し、次いでホンカワミクロン株式会

社の粉砕機 (登録商標名: バルベライザー) で粗粉砕し、さらに気流式ジェットミルで微粉砕した。該微粉砕物を 250℃の熱風で球状化処理を行い、サイクロンより分級し、平均粒径 2.5 μm の磁性トナーを得た。

＜磁性粉の分散性の評価＞

前述の磁性トナー製造①および③で得られた磁性トナーを、それぞれ別々に一定量白紙上に取り、磁性粉の分散状態を顕微鏡で観察した。マグネタイトの偏在が全く確認できない状態を 3 (分散性良好) とし、マグネタイトの偏在がはつきりと確認され、その偏在並も多い状態を 1 (分散性不良) とし、1 ~ 3 の数値で表わした。この結果は表-1 に示す。

＜磁性粉の遊離性の評価＞

前述の磁性トナー製造③で得られた磁性トナーを、試験用磁気ブランシユニット中で 8 時間搅拌し、磁性トナーからのマグネタイトの遊離量を調べた。マグネタイトの遊離が全く認められない場合を 5 (良好) とし、マグネタイトの離

は全量が遊離した場合を 1 (不良) とし 1 ~ 5 の数値で表わした。この結果は表-1 に示す。

実施例 2

実施例 1 で用いたステアリルアルコールのかわりにステアリン酸 3 部を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、表面被覆されたマグネタイトを得た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて実施例 1 の方法に準じて 3 種類の磁性トナーを製造し、実施例 1 と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行つた。これらの結果は表-1 に示す。

実施例 3

実施例 1 で用いたステアリルアルコールのかわりに、ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) / ヘキシルメタクリレート (HMA) 共重合体 (共重合モル比 DMAEMA/HMA = 5/95, 分子量 2000) 3 部を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、表面被覆されたマグネタイトを得た。次いで、該表面被覆マグネタイトを用いて実施例 1 の方法に準じて 3 種類の磁性トナー

を製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行つた。これらの結果は表-1に示す。

比較例1

実施例1で用いたマグネタイトを用い、磁性トナー製造に準じて3種類の磁性トナーを製造した。次いで、これら磁性トナーにつき、実施例1と同一の方法で、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行つた。これらの結果は表-1に示す。

比較例2

冷却管付シリコラスコに、実施例1で用いたマグネタイト100部、トルエン300部、および実施例1で用いたシランカップリング剤をとり、実施例1と同様にして、シランカップリング剤のみで表面被覆されたマグネタイトを初た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネ

特開昭59-200257(5)
タイトの分散性および遊離性の評価を行つた。これらの結果は表-1に示す。

比較例3

実施例1で用いたメタアリルアルコールのかわりに、エポキシ樹脂(シエル化学製のエピコート828)3部を用いる以外は、実施例1と同様にして、シランカップリング剤とエポキシ樹脂で表面被覆されたマグネタイトを初た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行つた。これらの結果は表-1に示す。

表-1

磁性トナー	樹脂中での分散性	ポリエチレンワックス中での分散性	遊離性
実施例1	3	3	5
# 2	3	3	5
# 3	3	3	5
比較例1	1	1	-
# 2	2	1	3
# 3	2	2	3

出願人代筆人　吉　谷　　忠

